

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198050

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-397537

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : NAKAMURA MASAYA
SAITO HIROHIKO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active substance for a nonaqueous electrolyte solution secondary battery of lower cost and excellent charge/ discharge characteristics than the prior art.

SOLUTION: The active substance, in the shape of powder, has a phosphate compound on all or a part of the powder surface with an olivine structure as expressed in: $\text{Li}_1\text{-XAXFe}_1\text{-Y-ZMYMeZP}_1\text{-mXmO}_4\text{-nZn}$. A denotes at least either of Na and K. M denotes at least one kind of metal elements except Fe, Li, and Al. Me denotes at least either of Li and Al. X denotes at least one kind of Si, N, As, and S. Z denotes at least one kind of F, Cl, Br, I, and S; with x, y, z, m, and n satisfying the following formulae. $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$.

* NOTICES *

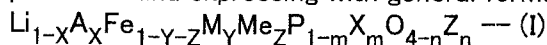
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Positive active material characterized for a phosphoric acid compound which has the olivine structure powdered and expressing with general formula (I) by this whole powder or having a part on the surface.



(At least one sort of the metallic elements other than A:Na and at least one sort in K, M:Fe, Li, and aluminum)
At least one sort in Me:Li and aluminum, X:Si, N, As, and at least one sort in S, Z: At least one sort in F, Cl, Br, I, S, and N, $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$

[Claim 2]The positive active material according to claim 1 which is among [$z > 0$] said formula.

[Claim 3]The positive active material according to claim 1 or 2 which is among [$n > 0$] said formula.

[Claim 4]The positive active material according to any one of claims 1 to 3 which is among [$m > 0$] said formula.

[Claim 5]The positive active material according to any one of claims 1 to 4 which is among [$x > 0$] said formula.

[Claim 6]An anode which has occlusion or the positive active material which can be emitted for a lithium ion.
They are occlusion or a negative electrode which can be emitted about a lithium ion.

It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the above, and said positive active material is characterized by being said positive active material according to claim 1 to 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to positive active material and a nonaqueous electrolyte secondary battery applicable to a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, development of cordless electronic equipment, such as a video camera and a portable telephone set, is remarkable. Cell voltage is high as a power supply of these noncommercial use way, and also especially the nonaqueous electrolyte secondary battery which has high energy, and in it, a lithium secondary battery attracts attention and is put in practical use. The field of a car is still more prosperous in development of an electromobile and a hybrid car from the correspondence to the present, an environmental problem, etc., and the lithium secondary battery attracts attention also as such a power supply for mount.

[0003]Lithium transition metal multiple oxides in which about [4V] cell voltage is shown as positive active material of the above-mentioned cell, such as LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 , are used or examined.

[0004]However, since it uses a lot of [a service condition / a service condition is severe and] material as compared with noncommercial ways, such as usual cordless electronic equipment, in using a nonaqueous electrolyte secondary battery as a power supply for mount, in addition to the improvement in the characteristic of high energy density, the charging and discharging characteristic in a high current, etc., the further low cost-ization is needed.

[0005]Examination using lithium phosphoric acid compounds of the olivine structure which contains iron instead of, such as expensive cobalt, as positive active material is conventionally performed for the purpose of such low-cost-izing (JP,H9-134725,A, JP,H11-25983,A).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when positive active material with the conventional olivine structure was used, the charging and discharging characteristic in the high current was not enough. Therefore, under the present circumstances, a mounted use etc. cannot respond to the apparatus which needs the charging characteristic in a high current.

[0007]So, in this invention, when it applies to a nonaqueous electrolyte secondary battery, it is providing positive active material with the olivine structure which excelled the conventional positive active material in the charging and discharging characteristic in the high current, and providing the nonaqueous electrolyte secondary battery which applied the positive active material.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention persons as a cause that the characteristic as a result of inquiring wholeheartedly, when a nonaqueous electrolyte secondary battery using positive active material with the conventional olivine structure carries out charge and discharge by a high current is insufficient in order to solve an aforementioned problem, It was presumed that it was in speed at which Li diffuses inside of positive active material at the time of charge and discharge being checked by crystal structure. That is, positive active material of the conventional olivine structure had weak associative strength of partial phosphoric acid and an iron part, and, as for an iron part, an interaction with lithium was large. Therefore, it made it produce some distortion in a crystal skeleton to improve the characteristic, and thought out for what is necessary to be just to adjust associative strength. Then, in order to make a crystal skeleton produce distortion, the whole positive active material or as a result of other elements' replacing a part of surface presentation in very small quantities in part, it found out that a charging and discharging characteristic in a high current improved, and the following inventions were performed.

[0009]That is, positive active material of this invention is characterized for a phosphoric acid compound which

has the olivine structure powdered and expressing with general formula (I) by this whole powder or having a part on the surface.

[0010]General formula (I) is $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Me}_z\text{P}_{1-m}\text{X}_m\text{O}_{4-n}\text{Z}_n$ (at least one sort of A:Na and the K). M: At least one sort in metallic elements other than Fe, Li, and aluminum, At least one sort in Me:Li and aluminum, X:Si, N, As, and at least one sort in S, Z: F -- Cl -- Br -- I -- S -- and -- N -- inside -- at least -- one -- a sort -- zero -- $\leq x \leq$ zero . -- one -- zero -- $\leq y \leq$ zero . -- five -- zero -- $\leq z \leq$ zero . -- three -- zero -- $\leq y+z \leq$ zero . -- five -- zero -- $\leq m \leq$ zero . -- three -- zero -- $\leq n \leq$ zero . -- five -- $x+z+m+n >$ zero -- expressing -- having .

[0011]Since movement of a lithium ion is first started from a surface portion of positive-active-material particles when current flows into a nonaqueous electrolyte secondary battery, If what a high current flows through is a short time, it will be thought that making a crystal structure of positive active material distorted can attain sufficient characteristic improvement effect if it carries out about surface [a part of] at worst [of positive-active-material particles].

[0012][Embodiment of the Invention][Positive active material] The positive active material of this invention is explained based on following embodiments. This invention is not limited by following embodiments.

[0013]the phosphoric acid compound which has the olivine structure which is powdered as for the positive active material for lithium secondary batteries of this embodiment, and is expressed with general formula (I) -- the whole of this powder -- or it has a part on the surface.

[0014] $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Me}_z\text{P}_{1-m}\text{X}_m\text{O}_{4-n}\text{Z}_n$ -- (I)

Although the positive active material of this invention may include an inescapable impurity and deficit on manufacture, even if it is such a case, there is no doubt in being contained in the positive active material of this invention.

[0015]A is at least one sort in Na and K, and it is preferred that it is K. And it is preferred that it is $0 \leq x \leq 0.1$. It is because there is a possibility that the capacity of charge and discharge may fall when the rate of replacing lithium atoms is higher than this.

[0016]M is at least one sort in metallic elements other than Fe, Li, and aluminum, and it is preferred that they are Co, Mn, and nickel also in it. And it is preferred that it is $0 \leq y \leq 0.5$. It is because there is a possibility that capacity may fall when higher than this.

[0017]Me is at least one sort in Li and aluminum, and it is preferred that it is Li further. And it is preferred that it is $0 \leq z \leq 0.3$. It is because there is a possibility that capacity may fall when the rate of replacing an iron atom is higher than this.

[0018]And it is preferred that it is $0 \leq y+z \leq 0.5$. It is because there is a possibility that capacity may fall when higher than this.

[0019]It is at least one sort in Si, N, As, and S, as for X, it is preferred that they are N, As, and S, and it is preferred that it is As further. And it is preferred that it is $0 \leq m \leq 0.3$. It is because there is a possibility that capacity may fall when the rate of replacing a phosphorus atom is higher than this.

[0020]It is at least one sort in F, Cl, Br, I, S, and N, as for Z, it is preferred that they are F, Cl, Br, and S, and it is preferred that they are F and Cl further. And it is preferred that it is $0 \leq n \leq 0.5$. It is because there is a possibility that capacity may fall when the rate of replacing an oxygen atom is higher than this.

[0021]And it is required to be the inside $z > 0$ of a formula, $n > 0$, $m > 0$, and/or $x > 0$. In this, it is preferred to replace an iron atom ($z > 0$) and/or an oxygen atom ($n > 0$) by other atoms.

[0022]It can manufacture by mixing and calcinating the raw material which is a compound which is not limited especially as a method of manufacturing the positive active material of this embodiment, for example, contains lithium, iron and Lynn, and the element contained in addition to this, respectively.

[0023]Although lithium compounds, such as a lithium carbonate lithium oxide, a lithium nitrate, lithium hydroxide, and lithium acetate, can be used as a lithium raw material, handling is easy, and since poisonous gas is not generated at the time of calcination, lithium carbonate is preferred.

[0024]As an iron raw material, iron compounds, such as a metallic oxide, acetic acid metal salt, and ferrous oxalate dihydrate, can be used.

[0025]As a phosphorus material, phosphorus compounds, such as ammonium phosphate " $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ", can be used.

[0026]In addition, as long as the material containing the element to add is a compound containing the element, what kind of thing may be sufficient as it. For example, there are a simple substance, an organic compound, a

hydroxy compound, an oxide, carbonate, a nitrate complex, etc.

[0027]The mixing method in particular of a raw material is not restrained, and should just be everywhere mixed by solid phase, the liquid phase, and/or the gaseous phase in a fixed quantity.

[0028]Although a firing environments in particular is not restricted, it is preferred to calcinate in the atmosphere, oxygen, and/or nitrogen + oxygen environment. Calcination temperature in particular is not limited.

[0029][Nonaqueous electrolyte secondary battery] The nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention is explained based on the embodiment applied to the lithium secondary battery below. This invention is not limited by following embodiments.

[0030]The lithium secondary battery of this embodiment reaches with an anode, a negative electrode, and an electrolysis solution, and, in addition to this, consists of an element as occasion demands. The lithium secondary battery of this embodiment does not receive restriction in particular in the shape, but can use it for it as a cell of various shape, such as a coin type, cylindrical, and a square shape. According to this embodiment, it explains based on a cylindrical lithium secondary battery.

[0031]The lithium secondary battery of this embodiment stores the winding body which laminates both via a separator by making an anode and a negative electrode into sheet shape, and was wound around the whorl type about many times in a cylindrical predetermined case with the electrolysis solution which fills an opening. About an anode, a positive pole terminal part, and a negative electrode and a negative pole terminal part, it is joined electrically, respectively.

[0032]An anode has a lithium metal multiple oxide which can emit a lithium ion at the time of charge, and can carry out occlusion at the time of discharge in positive active material. A lithium metal multiple oxide is excellent in the performance of an active material, such as excelling in the diffusion performance of an electron and a lithium ion. Therefore, if the multiple oxide of such lithium and a transition metal is used for positive active material, high charge and discharge efficiency and a good cycle characteristic will be acquired. As for an anode, it is still more preferred that the anode laminated wood produced by mixing positive active material, a conducting material, and a binding material uses the thing which it comes to apply to a charge collector.

[0033]The positive active material mentioned above can apply the main ingredients of positive active material as it is, and they omit explanation. It not only uses it independently, but the positive active material mentioned above may mix two or more above-mentioned positive active material, and it may use it. In addition, if needed, one or more sorts can be mixed and a common lithium metal oxide can also be used. For example, they are $\text{Li}_{(1-s)}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{(1-s)}\text{MnO}_2$, $\text{Li}_{(1-s)}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{(1-s)}\text{CoO}_2$, the material that added or replaced transition metals, such as Li, aluminum, and Cr, by each, etc. s in illustration of this positive active material shows the number of 0-1.

[0034]About a negative electrode, if occlusion of the lithium ion can be carried out at the time of charge and it can emit at the time of discharge, it is not limited in particular with the material composition, and the thing of publicly known material composition can be used. For example, they are carbon materials, such as a lithium metal, graphite, or amorphous carbon, etc. And it is preferred to use the electrode electrochemically formed in lithium with occlusion and the intercalation material which may be emitted, especially a carbon material. When a carbon material is used as negative electrode active material thus it became good to the charging and discharging characteristic in a high current, and an output and regeneration density, since specific surface area was comparatively large and occlusion and the releasing speed were quick, It is preferred that the negative-electrode laminated wood produced by this by mixing a conducting material and a binder uses the thing which it comes to apply to a charge collector. Especially as negative electrode active material, it is not limited by the kind of the active material, and publicly known negative electrode active material can be used. When the balance of an output and regeneration density is taken into consideration, it is preferred to use the comparatively large carbon material of voltage change in connection with charge and discharge. If such a carbon material is used for negative electrode active material, high charge and discharge efficiency and a good cycle characteristic will be acquired.

[0035]An electrolysis solution dissolves a supporting electrolyte in an organic solvent.

[0036]Especially if an organic solvent is an organic solvent in which the electrolysis solution of a lithium secondary battery is usually used, it is not limited, and carbonate, halogenated hydrocarbon, ether, ketone, nitril, lactone, an oxo run compound, etc. can be used for it, for example. In particular, those mixed solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, 1,2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, are suitable.

[0037]In the solubility, the dielectric constant, and viscosity of a supporting electrolyte, it excels by using the nonaqueous solvent more than a kind chosen from the group which consists of carbonate and ether especially among these organic solvents mentioned as the example, and since the charge and discharge efficiency of a cell is also high, it is desirable.

[0038] Although the kind is not limited, especially a supporting electrolyte LiPF_6 . The derivative of mineral salt and this mineral salt chosen from LiBF_4 , LiClO_4 , and LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ and $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot \text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ and this organic salt.

[0039] By this supporting electrolyte, battery capacity should be excelled further and that battery capacity can be maintained still more highly also in temperature regions other than a room temperature.

[0040] It is preferred for it not to be limited in particular for the concentration of a supporting electrolyte, and to choose appropriately in consideration of the kind of a supporting electrolyte and organic solvent according to a use.

[0041] A separator insulates an anode and a negative electrode electrically, and plays the role holding an electrolysis solution. For example, what is necessary is just to use a porous synthetic resin film, especially the porous membrane of polyolefin system Polymer Division (polyethylene, polypropylene). As for a separator, it is preferred to consider it as a still larger thing than an anode and a negative electrode in order to collateralize the insulation with an anode and a negative electrode.

[0042] A case in particular is not limited and can be created with a publicly known material and a gestalt.

[0043] A gasket collateralizes a case, the electric insulation between the both-ends child parts of positive/negative, and the sealing nature in a case. For example, it can constitute from Polymer Division like stable polypropylene, etc. so chemically and electrically in an electrolysis solution.

[0044]

[Example] The positive active material and the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention are explained based on working example below. "%" shown below, especially, as long as there is no notice, weight percent is shown.

[0045] (Manufacture of positive active material) After mixing the raw material which contains each composing element by the mole ratio corresponding to the presentation of the positive active material of working example 1-14 given in Table 1, and the comparative examples 1 and 2, the positive active material of each working example and each comparative example was manufactured by the solid phase technique (inside of the air). Raw material used the general thing.

[0046] (Production of a lithium secondary battery)

[Anode] The positive active material of each working example and the comparative example which were manufactured, the graphite as a conducting agent, and PVDF as a binding material were mixed by the presentation shown in Table 1, it mixed in the N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent, and the paste was produced. After applying this paste by predetermined weight and thickness on the charge collector which consists of Al foil and piercing and carrying out pressing to disc-like [with an after-desiccation diameter of 14 mm], the anode was manufactured by carrying out vacuum drying.

[0047] [Negative electrode] PVDF as a binding material was blended with 90% as 10%, the mesophase system carbon as negative electrode active material was mixed in N-methyl-2-pyrrolidone, and the paste was produced. After applying this paste by predetermined weight and thickness on the charge collector which consists of Cu foil and piercing and carrying out pressing to disc-like [with an after-desiccation diameter of 15 mm], the negative electrode was manufactured by carrying out vacuum drying.

[0048] [Nonaqueous electrolyte] LiPF_6 was dissolved in the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and dimethyl carbonate by the volume ratio 3:7 by the concentration of 1 mol/L, and the electrolysis solution was prepared.

[0049] [An assembly of a cell] An above-mentioned anode, negative electrode, and electrolysis solution were used, and this invention cell (20 mm in diameter and about 3 mm in thickness) of the flat form was assembled. The fine porous membrane made from polyethylene was used for the separator.

[0050] (Characterization of a lithium secondary battery)

[Charge-and-discharge capacity evaluation] Charge-and-discharge capacity was evaluated about the cell obtained in each working example and a comparative example, respectively. As conditions, it charged to 4.2V by the constant current of 1.1 mA/cm² at the room temperature, and went charge by the constant voltage of 4.2V after that till a total of 4 hours. And discharge was performed to 3V by the constant current of 0.5 mA/cm². After charging on the conditions furthermore, it went discharge by the constant current of 5.5 mA/cm² to 3V. The ratio (capacity factor) of service capacity when it discharges by 5.5 mA/cm² to service capacity when it discharges by 0.5 mA/cm² was shown in Table 1.

[0051] [Result] An evaluation result is shown in Table 1.

[0052]The charge and discharge in a high current become possible by using the positive active material of this invention so that clearly from Table 1.

[0053]Cell capacity in case a capacity factor discharges the cell using the conventional positive active material of olivine structure in which the element of the comparative example 1 is not replaced by 0.23 and a high current fell remarkably. A capacity factor is 0.3 also about the cell using the positive active material of the comparative example 2 by which this replaced some iron elements by the cobalt element, and the satisfying performance of what a slight characteristic improvement is regarded as compared with the comparative example 1 was not obtained.

[0054]The cell using the positive active material of each working example had the characteristic respectively satisfying enough to it. The cell (working example 3-8) using the positive active material which replaced the cell (working example 1 and 2) and oxygen atom using the positive active material which replaced some iron atoms by other atoms also in it by other atoms was averaged rather than the cell using the positive active material of other working example, and the high capacity factor was obtained. Therefore, it became clear [a desirable thing] to replace an iron atom by other atoms or to replace an oxygen atom by other atoms.

[0055]As for the effect, when replacing an iron atom, having replaced by Li (working example 1) was high. And as for the effect, when replacing an oxygen atom, it was high to have replaced by F (working example 3), Cl (working example 4), Br (working example 5), or S (working example 7), and as for the effect, having replaced by F or Cl further was high.

[0056]As for the effect, when replacing a phosphorus atom, it was high to have replaced by N (working example 10), As (working example 11), or S (working example 12), and as for the effect, having replaced by As further was high.

[0057]As for the effect, when replacing lithium atoms, having replaced by K (working example 14) was high.

[0058]When each working example is examined individually, respectively, the capacity factor has 0.7 or more and the very outstanding characteristic, and the cell using the positive active material of working example 1-5, 7, and 11 has it. [preferred] Respectively, the capacity factor has the characteristic which is 0.75 or more and was further excellent, and the cell using the positive active material of working example 1, 3, and 4 has it.

[preferred]

[0059]

[Table 1]

	主活物質 組成	含材中 %	PVDF 含材中 %	グラファイト 含材中 %	容量比
比較例1	LiFePO ₄	85	5	10	0.23
比較例2	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.3
実施例1	LiCo _{0.2} {Li _{0.1} Fe _{0.7} }PO ₄	85	5	10	0.75
実施例2	LiCo _{0.2} {Al _{0.1} Fe _{0.7} }PO ₄	85	5	10	0.72
実施例3	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} F _{0.1} }	85	5	10	0.8
実施例4	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} Cl _{0.1} }	85	5	10	0.78
実施例5	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} Br _{0.1} }	85	5	10	0.71
実施例6	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} I _{0.1} }	85	5	10	0.68
実施例7	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} S _{0.1} }	85	5	10	0.73
実施例8	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} N _{0.1} }	85	5	10	0.65
実施例9	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {Po _{0.9} Si _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.65
実施例10	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {Po _{0.9} Nb _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.68
実施例11	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {Po _{0.9} As _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.7
実施例12	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {Po _{0.9} S _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.66
実施例13	{Li _{0.95} Na _{0.05} }Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.55
実施例14	{Li _{0.95} K _{0.05} }Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.58

[0060]

[Effect of the Invention]The organic electrolysis liquid rechargeable battery obtained by this invention enables it to obtain low cost and the cell excellent in the charging and discharging characteristic in a high current from the conventional positive active material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198050

(P2002-198050A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

10/40

10/40

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397537 (P2000-397537)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 中村 雅也

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 斉藤 博彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質および非水電解質二次電池

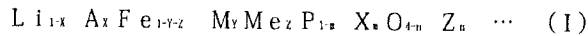
(57) 【要約】

【課題】従来の正極活物質よりも低コスト、かつ大電流での充放電特性に優れた非水電解液二次電池用正極活物質を提供すること。

【解決手段】粉末状であって、一般式 (I) で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする。一般式 (I) は、 $Li_{1-x} A_x Fe_{1-y-z} M_y Me_z P_{1-n} X_n O_{4+n} Z_n$ (A: Na および K のうちの少なくとも1種、M: Fe, Li および Al 以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: Li および Al のうちの少なくとも1種、X: S, i, N, As および Se のうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, S および N のうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq y+z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $x+z+m+n > 0$) で表される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状であって、一般式 (I) で表され*



(A: NaおよびKのうちの少なくとも1種、M: Fe, LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: LiおよびAlのうちの少なくとも1種、X: Si, N, AsおよびSのうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, SおよびNのうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$)

【請求項2】 前記式中 $z > 0$ である請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】 前記式中 $n > 0$ である請求項1または2に記載の正極活物質。

【請求項4】 前記式中 $m > 0$ である請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項5】 前記式中 $x > 0$ である請求項1～4のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項6】 リチウムイオンを吸蔵乃至は放出できる正極活物質をもつ正極と、リチウムイオンを吸蔵乃至は放出できる負極とを有する非水電解質二次電池において、前記正極活物質は、前記請求項1～5に記載の正極活物質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に適用できる正極活物質および非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラや携帯型電話機等のコードレス電子機器の発達はめざましい。これら民生用途の電源として電池電圧が高く、高エネルギーを有する非水電解質二次電池、そのなかでも特にリチウム二次電池が注目されて実用化されている。さらに現在、環境問題等への対応から自動車の分野では電気自動車やハイブリッド自動車の開発が盛んであり、この様な車載用の電源としてもリチウム二次電池が注目されている。

【0003】 上記電池の正極活物質としては4V程度の電池電圧を示す $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム-遷移金属複合酸化物が使用または検討されている。

【0004】 しかし車載用の電源として非水電解質二次電池を用いる場合には、通常のコードレス電子機器等の民生用途と比較して使用条件が厳しく且つ大量の材料を用いることから、高エネルギー密度、大電流での充放電特性等の特性向上に加えて、さらなる低コスト化が必要となる。

【0005】 このような低コスト化を目的として、従

* るオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする正極活物質。

来、高価なコバルト等の代わりに鉄を含有するオリビン構造のリチウム・リン酸化合物を正極活物質として用いる検討が行われている(特開平9-134725号公報、特開平11-25983号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来のオリビン構造をもつ正極活物質を用いた場合、大電流での充放電特性が充分でなかった。したがって、車載用途等、大電流での充電特性が必要な機器に対して現状では対応できない。

【0007】 そこで本発明では、非水電解質二次電池に適用したときに、従来の正極活物質よりも大電流での充放電特性に優れたオリビン構造をもつ正極活物質を提供すること、およびその正極活物質を適用した非水電解質二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する目的で、本発明者らは鋭意研究を行った結果、従来のオリビン構造をもつ正極活物質を用いた非水電解質二次電池が大電流で充放電した場合の特性が不十分である原因としては、充放電時に正極活物質内をLiが拡散する速度が結晶構造によって阻害されていることにあとと推定された。つまり、従来のオリビン構造の正極活物質は、リン酸部分と鉄部分との結合力が弱く、鉄部分はリチウムとの相互作用が大きくなっていた。したがって、特性を改善するには結晶骨格に若干の歪みを生じさせ、結合力を調節すればよいことに想到した。そこで結晶骨格に歪みを生じさせるために正極活物質の全体又は一部表面の組成の一部を他元素にて微量置換した結果、大電流での充放電特性が向上することを見出し、以下の発明を行った。

【0009】 すなわち、本発明の正極活物質は、粉末状であって、一般式 (I) で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする。

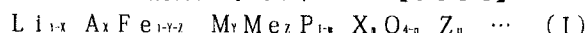
【0010】 一般式 (I) は、 $Li_{1-x} A_x Fe_{1-y-z} M_y Me_z P_{1-n} X_n O_{4n} Z_n$ (A: NaおよびKのうちの少なくとも1種、M: Fe, LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: LiおよびAlのうちの少なくとも1種、X: Si, N, AsおよびSのうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, SおよびNのうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$) で表される。

【0011】 なお、非水電解質二次電池に電流が流れる場合にはまず正極活物質粒子の表面部分からリチウムイ

オンの移動が開始されるので、大電流が流れるのが短時間であるならば、正極活物質の結晶構造を歪ませるのは、正極活物質粒子の最低限、表面の一部について行えば充分な特性改善効果が達成できると考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】〔正極活物質〕以下の実施形態に基づき、本発明の正極活物質について説明する。なお、*



なお、本発明の正極活物質は、製造上不可避な不純物や欠損を含むことがあり得るがそのような場合であっても本発明の正極活物質に含まれることに疑いはない。

【0015】Aは、NaおよびKのうちの少なくとも1種であり、Kであることが好ましい。そして $0 \leq x \leq 0.1$ であることが好ましい。リチウム原子を置換する割合がこれより高いと、充放電の容量が低下するおそれがあるからである。

【0016】Mは、Fe、LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種であり、そのなかでもCo、Mn、Niであることが好ましい。そして $0 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。これより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0017】Meは、LiおよびAlのうちの少なくとも1種であり、さらにはLiであることが好ましい。そして $0 \leq z \leq 0.3$ であることが好ましい。鉄原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0018】そして、 $0 \leq y+z \leq 0.5$ であることが好ましい。これより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0019】Xは、Si、N、AsおよびSのうちの少なくとも1種であり、N、As、Sであることが好ましく、さらにはAsであることが好ましい。そして $0 \leq m \leq 0.3$ であることが好ましい。リン原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0020】Zは、F、Cl、Br、I、SおよびNのうちの少なくとも1種であり、F、Cl、Br、Sであることが好ましく、さらにはF、Clであることが好ましい。そして $0 \leq n \leq 0.5$ であることが好ましい。酸素原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0021】そして式中 $z > 0$ および／又は $n > 0$ および／又は $m > 0$ および／又は $x > 0$ であることが必要である。このなかで、鉄原子 ($z > 0$) および／又は酸素原子 ($n > 0$) を他原子に置換することが好ましい。

【0022】本実施形態の正極活物質を製造する方法としては特に限定されず、たとえば、リチウム・鉄・リン・その他含有する元素をそれぞれ含む化合物である原料を混合し、焼成することで製造できる。

【0023】リチウム原料としては炭酸リチウム・リチ

* 本発明は以下の実施形態により限定されるものではない。

【0013】本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、粉末状であって、一般式(I)で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有する。

【0014】

ウム酸化物・硝酸リチウム・水酸化リチウム・酢酸リチウム等のリチウム化合物を用いることができるが、ハンドリングが容易であり、焼成時に有毒ガスを発生しないことから炭酸リチウムが好ましい。

【0024】鉄原料としては、金属酸化物、酢酸金属塩、シュウ酸鉄二水和物等の鉄化合物を用いることができる。

【0025】リン原料としては、リン酸アンモニウム「 $(NH_4)_2HPO_4$ 」等のリン化合物を用いることができる。

【0026】その他に添加する元素を含む材料はその元素を含む化合物であれば、どのようなものでもよい。例えば、単体・有機化合物・水酸物・酸化物・炭酸塩・硝酸塩・錯体等がある。

【0027】原料の混合方法は、特に制約されるものではなく、各所定量を固相及び／又は液相および／又は気相で混合を行えばよい。

【0028】焼成雰囲気は、特に制限されるものではないが、焼成を、大気中及び／又は酸素中及び／又は窒素+酸素雰囲気中で行うことが好ましい。焼成温度は、特に限定されない。

【0029】〔非水電解質二次電池〕以下に本発明の非水電解質二次電池をリチウム二次電池に適用した実施形態に基づいて説明する。なお、本発明は、以下の実施形態により限定されるものではない。

【0030】本実施形態のリチウム二次電池は、正極と負極と電解液とおよびその他必要に応じた要素からなる。本実施形態のリチウム二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。本実施形態では、円筒型のリチウム二次電池に基づいて説明を行う。

【0031】本実施形態のリチウム二次電池は、正極および負極をシート形状として両者をセパレータを介して積層し渦巻き型に多数巻き回した巻回体を空隙を満たす電解液とともに所定の円筒状のケース内に収納したものである。正極と正極端子部とについて、そして負極と負極端子部とについては、それぞれ電氣的に接合されている。

【0032】正極は、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができるリチウム-金属複合酸化物を正極活物質にもつ。リチウム-金属複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるな

ど活物質の性能に優れる。そのため、このようなリチウムおよび遷移金属の複合酸化物を正極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。さらに正極は、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた正極合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0033】正極活物質の主成分は前述した正極活物質がそのまま適用可能であり、説明を省略する。なお、前述した正極活物質は単独で用いるばかりでなく前述の正極活物質を複数混合して用いても良い。また、その他にも必要に応じて一般的なリチウム-金属酸化物を1種以上、混合して用いることもできる。たとえば、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{CoO}_2$ や、各々にLi、Al、そしてCr等の遷移金属を添加または置換した材料等である。この正極活物質の例示におけるsは0~1の数を示す。

【0034】また、負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そしてリチウムを電気化学的に吸蔵・放出し得るインターカレート材料で形成された電極、特に炭素材料を用いることが好ましい。比表面積が比較的大きく、吸蔵、放出速度が速いため大電流での充放電特性、出力・回生密度に対して良好となる。このように負極活物質として炭素材料を用いた場合には、これに導電材および結着剤を混合して得られた負極合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。負極活物質としては、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の負極活物質を用いることができる。なお、出力・回生密度のバランスを考慮すると、充放電に伴ない電圧変化の比較的大きい炭素材料を使用することが好ましい。また、このような炭素材料を負極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。

【0035】電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させたものである。

【0036】有機溶媒は、通常リチウム二次電池の電解液の用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキシラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等及びそれらの混合溶媒が適当である。

【0037】例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒を用いることにより、支持塩の溶

解性、誘電率および粘度において優れ、電池の充放電効率も高いので、好ましい。

【0038】支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 及び LiAsF_6 から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

【0039】この支持塩により、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる。

【0040】支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、支持塩および有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

【0041】セパレータは、正極および負極を電気的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔膜を用いればよい。なおセパレータは、正極と負極との絶縁を担保するため、正極および負極よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0042】ケースは、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0043】ガasketは、ケースと正負の両端子部の間の電気的な絶縁と、ケース内の密閉性とを担保するものである。たとえば、電解液にたいして、化学的、電気的に安定であるポリプロピレンのような高分子等から構成できる。

【0044】

【実施例】以下に本発明の正極活物質および非水電解質二次電池について実施例に基づいて説明する。なお、以下に示す「%」とは特に断りのない限り重量百分率を示す。

【0045】（正極活物質の製造）表1に記載の実施例1~14および比較例1、2の正極活物質の組成に対応するモル比で各構成元素を含む原材料を混合した後に、固相法（空气中）によって各実施例および各比較例の正極活物質を製造した。原材料は一般的なものを使用した。

【0046】（リチウム2次電池の作製）

〔正極〕製造した各実施例および比較例の正極活物質と、導電剤としてのグラファイトと、結着材としてのPVDFとを表1で示す組成で混合し、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン中に混合してペーストを作製した。このペーストをA1箔からなる集電体上に所定の重量、膜厚で塗布し、乾燥後直径1.4mmの円板状に打ち抜き、加圧成形した後、真空乾燥することで正極を製作した。

【0047】〔負極〕負極活物質としてのメソフェーズ系カーボンを90%と、結着材としてのPVDFを10%との配合しN-メチル-2-ピロリドン中に混合してペーストを作製した。このペーストをCu箔からなる集電体上に所定の重量、膜厚で塗布し、乾燥後直径15mmの円板状に打ち抜き、加圧成形した後、真空乾燥することで負極を製作した。

【0048】〔非水電解液〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比3:7で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて電解液を調製した。

【0049】〔電池の組み立て〕上記の正極、負極及び電解液を使用して、直径20mm、厚み約3mmの扁平形の本発明電池を組み立てた。尚、セパレータにはポリエチレン製の微多孔膜を使用した。

【0050】〔リチウム2次電池の特性評価〕

〔充放電容量評価〕各実施例および比較例にて得られた電池についてそれぞれ充放電容量を評価した。条件としては、室温にて充電を1.1mA/cm²の一定電流で4.2Vまでおこない、その後、4.2Vの定電圧で充電を合計4時間まで行った。そして放電は0.5mA/cm²の一定電流で3Vまで行った。さらに同条件で充電を行った後、放電を5.5mA/cm²の一定電流で3Vまで行った。表1に0.5mA/cm²で放電したときの放電容量に対する5.5mA/cm²で放電したときの放電容量の比率（容量比）を示した。

【0051】〔結果〕評価結果を表1に示す。

【0052】表1から明らかなように、本発明の正極活物質を用いることにより、大電流での充放電が可能となる。

【0053】比較例1の元素が置換されていないオリビン構造の従来の正極活物質を用いた電池は容量比が0.23と大電流で放電する場合の電池容量が著しく低下し*

*た。これは鉄元素の一部をコバルト元素で置換した比較例2の正極活物質を用いた電池についても容量比が0.3であり、比較例1と比べて僅かな特性改善が見られるものの満足のいく性能は得られなかった。

【0054】それに対して各実施例の正極活物質を用いた電池はそれぞれ十分に満足のいく特性を有していた。そのなかでも鉄原子の一部を他原子で置換した正極活物質を用いた電池（実施例1、2）および酸素原子を他原子で置換した正極活物質を用いた電池（実施例3~8）は他の実施例の正極活物質を用いた電池よりも平均して高い容量比が得られた。したがって、鉄原子を他原子で置換すること、もしくは酸素原子を他原子で置換することが好ましいことが明らかとなった。

【0055】鉄原子を置換する場合にはLiで置換すること（実施例1）が効果が高かった。そして、酸素原子を置換する場合にはF（実施例3）、Cl（実施例4）、Br（実施例5）またはS（実施例7）で置換することが効果が高く、さらにFまたはClで置換することが効果が高かった。

【0056】また、リン原子を置換する場合にはN（実施例10）、As（実施例11）またはS（実施例12）で置換することが効果が高く、さらにAsで置換することが効果が高かった。

【0057】リチウム原子を置換する場合にはKで置換すること（実施例14）が効果が高かった。

【0058】また各実施例を個別に検討すると、実施例1~5、7、11の正極活物質を用いた電池はそれぞれ容量比が0.7以上と大変優れた特性を有しており好ましい。さらに、実施例1、3、4の正極活物質を用いた電池はそれぞれ容量比が0.75以上でありさらに優れた特性を有しており好ましい。

【0059】

〔表1〕

	主活物質 組成	含材中 %	PVDF 含材中 %	グラファイト 含材中 %	容量比
比較例1	LiFePO ₄	85	5	10	0.23
比較例2	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.3
実施例1	LiCo _{0.2} {Li _{0.1} Fe _{0.7} }PO ₄	85	5	10	0.75
実施例2	LiCo _{0.2} {Al _{0.1} Fe _{0.7} }PO ₄	85	5	10	0.72
実施例3	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} F _{0.1} }	85	5	10	0.8
実施例4	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} Cl _{0.1} }	85	5	10	0.78
実施例5	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} Br _{0.1} }	85	5	10	0.71
実施例6	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} I _{0.1} }	85	5	10	0.68
実施例7	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} S _{0.1} }	85	5	10	0.73
実施例8	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P{O _{3.9} No _{0.1} }	85	5	10	0.65
実施例9	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {P _{0.9} Si _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.65
実施例10	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {P _{0.9} No _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.68
実施例11	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {P _{0.9} As _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.7
実施例12	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} {P _{0.9} S _{0.1} }O ₄	85	5	10	0.66
実施例13	{Li _{0.95} Na _{0.05} }Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.55
実施例14	{Li _{0.95} K _{0.05} }Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.58

より、従来の正極活物質より低コスト、かつ大電流での* * 充放電特性に優れた電池を得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AL08
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 HJ02
5H050 AA02 BA16 BA17 CA07 CB07
CB08 CB09 CB12 DA02 FA17
FA18 HA02